

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-42367

(P2000-42367A)

(43)公開日 平成12年2月15日 (2000.2.15)

(51)Int.Cl.⁷

B 01 D 53/86
A 62 D 3/00

識別記号

ZAB
ZAB

F I

B 01 D 53/36
A 62 D 3/00

テマコード⁸(参考)

ZABG
ZAB

審査請求 未請求 請求項の数6 O.L (全7頁)

(21)出願番号 特願平11-102141

(22)出願日 平成11年4月9日 (1999.4.9)

(31)優先権主張番号 特願平10-145748

(32)優先日 平成10年5月27日 (1998.5.27)

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所
東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72)発明者 入江 一芳

茨城県日立市幸町三丁目1番1号 株式会
社日立製作所日立工場内

(72)発明者 玉田 慎

茨城県日立市幸町三丁目1番1号 株式会
社日立製作所日立工場内

(72)発明者 菅野 周一

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内

(74)代理人 100075096

弁理士 作田 康夫

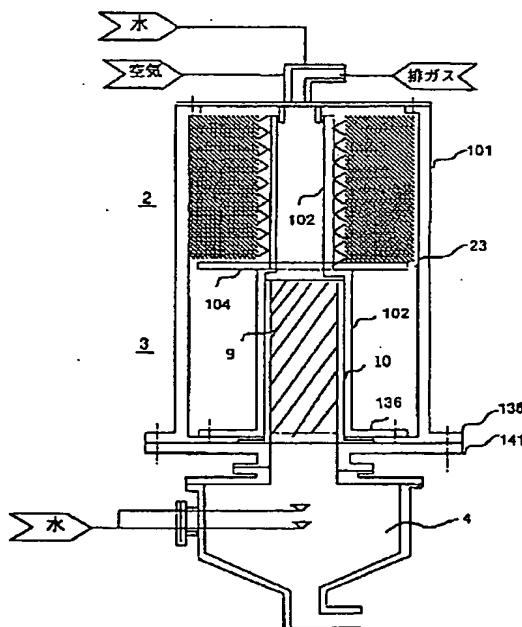
(54)【発明の名称】触媒を用いた含フッ素有機ハロゲン化合物の処理装置

(57)【要約】

【課題】含フッ素有機ハロゲン化合物を触媒方式で分解する装置の触媒の交換を容易にし、熱損失を低減する。

【解決手段】含フッ素有機ハロゲン化合物を含む被処理ガスを水などと混合し所定の反応温度に加熱する加熱器2と、加熱された混合ガスを分解する触媒9を内蔵した反応器3と、高温の分解ガスを冷却する冷却器4を備えた処理装置において、加熱器2と反応器3を二重管の一体構造とし、反応器3の径太の内管102の内部に触媒カートリッジ10を装填する。触媒カートリッジ10の下端部の突起と外管101の下部フランジ135の溝の係合により、触媒カートリッジ10を反応器3の下部から着脱自在としている。

図 1



【特許請求の範囲】

【請求項1】含フッ素有機ハロゲン化合物を含む被処理ガスを水などと混合し所定の反応温度に加熱する加熱器と、加熱された混合ガスを分解する触媒を内蔵した反応器と、高温の分解ガスを冷却する冷却器を備えた処理装置において、前記反応器の下部を開放可能な構造にして前記触媒を交換できるようにしたことを特徴とする含フッ素有機ハロゲン化合物の処理装置。

【請求項2】請求項1において、

前記反応器の下部と前記触媒を充填した触媒カートリッジを着脱自在の構造としたことを特徴とする含フッ素有機ハロゲン化合物の処理装置。

【請求項3】請求項1または2において、前記加熱器と前記反応器を二重管で構成し、少なくとも外管を一体としたことを特徴とする含フッ素有機ハロゲン化合物の処理装置。

【請求項4】含フッ素有機ハロゲン化合物を含む被処理ガスに含まれるSiF₄等の不純物を除去する前置スプレーと、その被処理ガスを水などと混合し所定の反応温度に加熱する加熱器と、加熱された混合ガスを分解する触媒を内蔵した反応器と、高温の分解ガスを冷却する冷却器を備えた処理装置において、

前記前置スプレーの被処理ガス導入部を該スプレーの内部まで伸長して開口し、かつ該開口部を下向きの構造にしたことを特徴とする含フッ素有機ハロゲン化合物の処理装置。

【請求項5】請求項4において、

前置スプレー内で、前記被処理ガス導入部とその上部に配置されるスプレーの間に、スプレー水を拡散する拡散手段を設けたことを特徴とする含フッ素有機ハロゲン化合物の処理装置。

【請求項6】請求項1乃至5のいずれかにおいて、前記被処理ガスに含まれるSiF₄等の不純物を除去する前置スプレーを前記加熱器の上流に配置し、かつ前記加熱器内の高温ガスが前記前置スプレーに逆流するのを防止する逆流阻止手段を設けたことを特徴とする含フッ素有機ハロゲン化合物の処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、排ガスに含まれる含フッ素有機ハロゲン化合物の触媒方式による処理装置（以下では、単に処理装置と呼ぶ）に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、地球的環境問題への関心が高まっている中で、地球温暖化を引き起こすCO₂や含フッ素有機ハロゲン化合物等、温室効果ガスの排出を抑制する対策が求められている。

【0003】含フッ素有機ハロゲン化合物は人体に無害で、爆発性がなく安定で取り扱い易いため、半導体や液

晶などの電子部品の製造プロセス（以下、半導体製造プロセスと呼ぶ）で多量に使用されている。ドライエッティング工程では、CF₄等のパーフルオロカーボン（PFC）、SF₆、代替フロンであるCHF₃等のハイドロフルオロカーボン（HFC）がエッティングガスとして使用されている。またCVD工程では、C₂F₆が成膜後に装置内部の付着物を除去するクリーニングガスとして使用されている。

【0004】含フッ素有機ハロゲン化合物ガスは、エッティング又はCVD装置内部に導入後、高電圧のプラズマ放電によって電離され、活性なラジカルの状態で、ウェーハのエッティングやクリーニングを行っている。しかしエッティングやクリーニングで消費されるガス量は供給量に対し数%～数十vol%に過ぎず、残りは未反応のまま系外に排出されている。

【0005】含フッ素有機ハロゲン化合物ガスは削減が強く求められているCO₂に比べて、放出量は少ないものの長寿命であるため地球温暖化係数は高く、近い将来の放出規制は必至とみられる。この場合、現状の含フッ素有機ハロゲン化合物の放出の大半を占める半導体製造工場での排ガスに対し、含フッ素有機ハロゲン化合物の分解処理が重要になる。

【0006】従来のPFC等の分解技術として薬剤方式、燃焼方式及び触媒方式が実用されている。しかし、薬剤方式は特殊な薬剤を頻繁に交換する必要があり運転コストが高く、実用の装置規模も据付面積で約3～5m²と大きい。また、燃焼方式は含フッ素有機ハロゲン化合物を約1,000°C以上の火炎中で熱分解するため、多量の熱エネルギーが必要で温暖化防止に逆行するのみならず、高温燃焼によるNO_xや多量のCO₂の発生もある。また、半導体製造プロセスでのPFC等は、不活性のN₂ガスで希釈されて排出されるため、失火ボテンシャルが高く安全上の問題も大きい。さらに、装置規模が大きく据付面積で約0.7～5m²となる。半導体製造工場はクリーンルームのためスペースの制約が大きく、特に既設の工場で新たに処理装置を配置するときのスペースの確保は容易ではない。

【0007】一方、触媒方式として、オゾン破壊作用のあるCFC（クロロオフルオロカーボン）やHFC（ヒドロクロロオフルオロカーボン）のフロンに対し、約400°Cで分解を開始する触媒分解処理が実用されている。CFCやHFCは組成中に原子半径の大きい塩素を含むため、原子半径の小さいフッ素や水素と結合した分子構造がいびつになり、このため比較的低温での分解が可能になる。

【0008】さらに、本発明者等は、分解温度が約70°CでCF₄などの分解にも適用可能なアルミニナ系触媒の開発に成功し、先に出願している（特願平9-4349号、特願平9-163717号）。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】上記した触媒方式は触媒の寿命が1,000から2,000hrと長いので、消費量が少なく、比較的低温で加熱エネルギーも少ないとから、環境に優しい処理方式である。

【0010】図2に、従来の触媒方式による含フッ素有機ハロゲン化合物処理装置の要部構造を示す。半導体製造プロセスからの排ガスを処理する装置の要部は、製造プロセスの排ガスに含まれるSiF₄等の不純物を水またはアルカリ溶液と反応させて除去する前置スプレー1と、不純物除去後の排ガスを水や空気と混合し、ヒータ8で反応温度に加熱する加熱器2と、加熱された混合ガスを分解する触媒9を内蔵する反応器3と、高温の分解ガスを冷却する冷却器4から構成されている。

【0011】本構造で触媒の交換を実施する際、一旦、反応器3の外管31の上部フランジ131と加熱器2の外管21の下部フランジ121等を接続しているボルトを外し、加熱器2を取り除いた反応器3の上部から触媒9を取り出す。しかし、加熱器2がヒータ9や断熱材20を組み込んだ重量物であり、かつ反応器3の上部に位置するために高所作業となる。また、処理装置をクリーンルーム内に設置している場合は塵埃の発生を防止する必要があり、反応器3をクリーンルーム外に持ち出す必要があるなど、触媒交換の作業性が悪いという問題があった。

【0012】また、加熱器2や反応器3を十分に冷却してから交換しないと作業者が火傷する危険性があり、メンテナンスに長時間を必要とする。ちなみに、触媒を700°Cから200°Cまで冷却するのに約1日を要し、その間は、24時間フル稼動の半導体製造装置が操業できなくなるなど、処理装置のメンテナンス性が悪いという問題があった。

【0013】さらに、クリーンルーム内で使用する場合、処理装置から埃塵を極力発生しない構造が求められるため、加熱器2、反応器3を二重管構造にし、図2のようにフランジで結合している。本構造では、加熱器2の内管22に電気ヒータや断熱材を保持するために、反応温度まで加熱したガスと接する内管22の熱がフランジ122を介して大気に放熱されてしまう。つまり、構造上、ヒートロスが大きくなる問題があった。

【0014】一方、従来の処理装置で前置スプレーの構造やその耐熱性に関する問題もある。前置スプレー1でSiF₄と水が化1の反応をする。

【0015】

【化1】SiF₄ + 2H₂O → SiO₂ + 4HF
つまり、固体物であるSiO₂が析出して、これが配管12の内壁に付着、堆積して閉塞を引き起こし、メンテナンスが必要になるという問題がある。

【0016】また、前置スプレーは化1の反応で腐食性の強いフッ酸が生じるため金属材料を使用できず、耐食性のある塩ビ等の樹脂材料を用いている。ところが、処

理装置の停止時に、下流の加熱器から100°C以上の高温の熱風が前置スプレーに逆流する場合があり、耐熱性の低い塩ビ等を熱変形して損傷するという問題があった。

【0017】本発明の第1の目的は、従来技術の問題点に鑑み、地球温暖化の原因ガスの一つであり、半導体製造工場などの排ガスに含まれる含フッ素有機ハロゲン化合物を、触媒方式によって高効率に分解でき、また、メンテナンス性に秀れた処理装置を提供することにある。

【0018】本発明の第2の目的は、上記処理装置における前置スプレーの問題点を解消し、閉塞の防止や耐熱性の低い樹脂材料の熱変形を防止できる処理装置を提供することにある。

【0019】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成する本発明は、含フッ素有機ハロゲン化合物を含む被処理ガスを水などと混合し所定の反応温度に加熱する加熱器と、加熱された混合ガスを分解する触媒を内蔵した反応器と、高温の分解ガスを冷却する冷却器を備えた処理装置において、前記反応器の下部を開放可能な構造にして前記触媒を交換できるようにしたことを特徴とする。

【0020】前記開放可能な構造として、前記反応器の下部と前記触媒を充填した触媒カートリッジを着脱自在の構造としたことを特徴とする。また、前記加熱器と前記反応器を二重管で構成し、少なくとも外管を一体としたことを特徴とする。

【0021】これによれば、触媒の交換が反応器の下部からカートリッジを取り外して行えるので、加熱器から離れた低所で行えるので作業が容易になる。また、粒状の触媒をカートリッジに充填する構造とし、加熱器の下部に着脱自在としているので、触媒の取り出しが安全かつ容易でクリーンルーム内の交換も可能になる。また、道具の使用等による高温化での交換も可能になるので、作業期間が大幅に短縮でき、メンテナンス性が著しく向上できる。

【0022】また、前記加熱器と前記反応器を一体構造にしたことで、従来のようなフランジ結合部からの熱放散がなくなるので、熱効率が向上して運転コストを低減できる。

【0023】さらに、前置スプレーの構造を改善して、入口管の閉塞や加熱器からの逆流を防止するので、前置スプレーの故障を大幅に低減できる。

【0024】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について図面を参照しながら詳細に説明する。各図を通し、同等の構成要素には同じ符号を付す。

【0025】図3に、本発明を適用する半導体製造プロセスにおける排ガス処理装置の概略の構成を示す。図示していないエッティング装置からのCF₄を含む排ガスは、前置スプレー1でエッティングガスに含まれるSiF

SiO_2 の除去を行った後に、反応に必要な水と混合して加熱器 2 に導入される。加熱器 2 では、エッティング排ガスを約 700°C まで加熱する。加熱された混合ガスは、例えばアルミナ (Al_2O_3) 系の触媒 9 が充填された反応器 3 で化 2 の反応を行い、 CF_4 を CO_2 及び HF に分解する。

【0026】

【化 2】 $\text{CF}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{HF}$
 分解後の高温分解ガスは、冷却器 4 でスプレーによる冷却と HF の一部除去を行い、その後、充填塔 5 へ導き、 HF の除去を行う。 HF 除去後の分解ガスは、排風機 6 を介して系外に排気される。一方、排ガスから分離、除去された HF や SiO_2 を含む廃液は、ポンプ 7 を介して半導体工場の図示していない排水設備に導かれ、中和処理される。

【0027】 以下、本発明の各実施例、すなわち、カートリッジによる触媒交換と熱ロスの少ない一体化に関する実施例 1、カートリッジによらない触媒交換と別の一體化に関する実施例 2、前置スプレーの改良に関する実施例 3 をそれぞれ説明する。

【実施例 1】 図 1 は、一実施例による含弗素有機ハロゲン化合物の処理装置を示す。半導体工場のクリーンルームで使用する場合、その設置スペースを少なくするため、通常は処理装置の加熱器 2 から冷却器 4 まで、図 2 のようにフランジ結合してコンパクト化している。

【0028】 本実施例の処理装置では、加熱器 2 と反応器 3 の外管 101 と内管 102 を共通とし、外管 101 の下部フランジ 135 と内管 102 の下部フランジ 136 をボルトで固定して、加熱器 2 と反応器 3 を一体構成する。

【0029】 加熱器 2 は、内管 102 上部の細径部に円板 104 を挿通して区画した上部空間に、ヒータ 8 及びそれを覆う断熱材 20 を設置している。円板 104 と外管 101 の間にはギャップ 23 が設けられる。これにより、内管 102 を伝導した高温ガス (700°C) の熱が外管 101 を経て外部に放出するのを防止し、ヒートロスを減少できる。また、加熱器と反応器を一体構造とすることで、含弗素有機ハロゲン化合物処理装置の構造が簡素化され、製造コストを低減できる。

【0030】 反応器 3 は外管 101 と内管 102 及び円板 104 で区画される下部空間に構成され、内管 102 の下部空間に触媒 9 を充填した触媒カートリッジ 10 を装填する。下部フランジ 141 は冷却器 4 の上部に設けられたフランジ 141 にボルトで固定されている。なお、外管 101 と内管 102 の下部空間には、図示を省略した保温用ヒータが加熱器 2 の場合と同様に設置されている。

【0031】 図 4 に、触媒カートリッジ 10 と反応器 3 の下部の着脱構造を示す。図は、反応器 2 の下部を拡大し、冷却器 4 の上部フランジ 141 との接続を取り外

し、触媒カートリッジ 10 を下側に取り出した状態を示している。

【0032】 触媒カートリッジ 10 は、円筒形で底板のある本体、及びフランジ 105 を有する。下部フランジ 105 に設けられる複数の突起 106 を、外管 101 の下部フランジ 135 の内周側に穿かれた溝 108 に係合し、フランジ 105 を回すと、触媒カートリッジ 10 が反応器 3 に固定される。また、フランジ 105 を反対方向に回すと、触媒カートリッジ 10 を反応器 3 から取り外しできる。

【0033】 触媒カートリッジ 10 の交換作業の詳細を、図 7 を用いて説明する。触媒 9 が寿命になったとき、触媒カートリッジ 10 が新しい触媒カートリッジと交換される。触媒カートリッジ 10 の取り付け及び取り外しには、図 7 に示すカートリッジ着脱装置 51 が用いられる。カートリッジ着脱装置 51 は、リフタ 53、リフタ 53 に回転可能に設けられた回転台 52、及び回転ハンドル 54 を有する。カートリッジ着脱装置 51 は、フランジ 141 を下部フランジ 135 から取り外して冷却器 4 を反応器 3 の下方より横方向にずらした後、触媒カートリッジ 10 の下方に位置される。回転台 52 がリフタ 53 によって上昇される。回転台 52 の上面に張られているゴムが触媒カートリッジ 10 のフランジ 105 に接触される。回転ハンドル 54 の操作により回転台 52 が回転される。この回転力はゴムを介して触媒カートリッジ 10 に伝えられ、触媒カートリッジ 10 も回転する。この回転によってフランジ 105 に設けられた突起 106 が所定位置に達したとき、回転台 52 の回転が停止され、リフタ 53 が下降される。突起 106 が溝 108 から外される。フランジ 105 と下部フランジ 135 との係合状態が解除される。更に、リフタ 53 を下降することによって、触媒カートリッジ 10 が、内管 102 から引き出される。

【0034】 その後、新しい触媒カートリッジ 10 が回転台 52 上に置かれる。上記の取り外しとは逆の手順で、新しい触媒カートリッジ 10 が、反応器 3 の内管 102 内に挿入されて下部フランジ 135 に装着される。新しい触媒カートリッジ 10 の突起 106 が回転台 52 の回転によって上記所定位置に合わされる。リフタ 53 を上昇させて突起 106 を溝 108 の位置まで上昇させた後、回転ハンドル 54 を用いて回転台 52 を取り外しのときとは逆方向に回転させ、突起 106 を溝 108 に係合される。このようにして新しい触媒カートリッジ 10 が反応器 3 内に装着される。カートリッジ着脱装置 51 が取り付けられた触媒カートリッジ 10 の下方から取り除き、フランジ 141 を下部フランジ 135 に取り付けて冷却器 4 を反応器 3 に連結する。これで、本実施例の含弗素有機ハロゲン化合物処理装置による含弗素有機ハロゲン化合物の分解処理を再開できる。

【0035】 これにより、触媒 9 を内蔵した触媒カート

リッジ10を加熱器2の下部に簡単に着脱でき、触媒の交換が簡単になる。また、粒状の触媒の飛散や作業による塵埃の生も防止できるので、クリーンルーム内の交換作業も可能になる。また、加熱器下部フランジの回動に道具を適用できるので、触媒カートリッジの取り外し作業が簡単で、かつ高温状態での交換も可能になり、作業時間を大幅に短縮することができる。なお、カートリッジの着脱はねじによる締結など、他の周知の着脱機構による種々の変更が可能である。

【0036】【実施例2】図5に、他の実施例による含弗素有機ハロゲン化合物の処理装置を示す。本処理装置では、加熱器2と反応器3の外管101のみ一体とし、加熱器2の内管22と反応器3の内管32は別体とし、各々のフランジ122、フランジ133をボルトで固定している。なお、結合したフランジ部と外管101の間にはギャップ23が設けられ、熱が外部に放散しないようしている。

【0037】反応器3は、外管101の下部フランジ135と内管32の下部フランジ134をボルトで固定し、内管32の下部に触媒9を保持する底板107を設けている。底板107は下部フランジ134の内周側とスライド可能に構成され、底板107を移動して内部の触媒9を下方に取り出す。

【0038】本実施例によっても、熱放散の少ない一体化構成と、反応器下部からの触媒の交換が可能になる。なお、本実施例に実施例1の触媒カートリッジ、または内管を含む一体化構造を適用する変更が可能である。

【0039】【実施例3】図6に、一実施例による前置スプレーの構成を示す。SiF4を含む排ガス（ドライエッティングガス）は入口配管12から前置スプレー1に導入される。ここで、入口配管12は前置スプレー1の内部まで伸長され、かつ排出口15が下向きに設けられ、スプレー11の水が飛散して入口配管12に入るのを防止している。これにより、化1の反応によるSiO2の析出を抑制し、配管の閉塞を防止している。

【0040】また、充填物を敷き詰めた拡散板14をスプレー11の下部に設け、スプレー水が室内を拡散して流れるようにし、排出口15から出たSiF4とスプレー水との接触率を高め、前置スプレーにおける不純物の除去性能を向上している。ところで、前置スプレー1は化1の反応によるHFが発生するので、耐食性がある塩化ビニール材などで構成される。塩ビは耐食性を有し

ている反面、耐熱温度が約100°Cと低い。

【0041】本実施例では、前置スプレー1の排ガス出口部16にボール逆止弁13を設置している。これにより、処理装置が停止したときに下流側、すなわち加熱器2から高温ガスが逆流して、前置スプレーの塩ビ材が熱損傷するのを防止している。

【0042】

【発明の効果】本発明によれば、触媒の交換が反応器の下部を開閉して行えるので、交換作業が容易になる。特に、触媒カートリッジを反応器下部に着脱自在とすることで、作業時間が大幅に短縮し、クリーンルーム内の作業が可能になる効果がある。

【0043】また、加熱器と反応器の少なくとも外管を一体構造にし、加熱器内の内管と外管の間にギャップを設けた一体構造としたことで、熱効率が向上して運転コストを低減できる効果がある。

【0044】さらに、処理装置の前置スプレーに入口管の閉塞防止構造や加熱器からの逆流防止構造を設けたので、前置スプレーの故障を大幅に低減できる効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例による処理装置要部（加熱器と反応器）の構成図。

【図2】従来の処理装置の構成図。

【図3】本発明を適用する排ガス処理システムの構成図。

【図4】実施例1による触媒カートリッジの着脱を示す構造図。

【図5】実施例2による処理装置要部（加熱器と反応器）の構成図。

【図6】実施例3による前置スプレーの構成図。

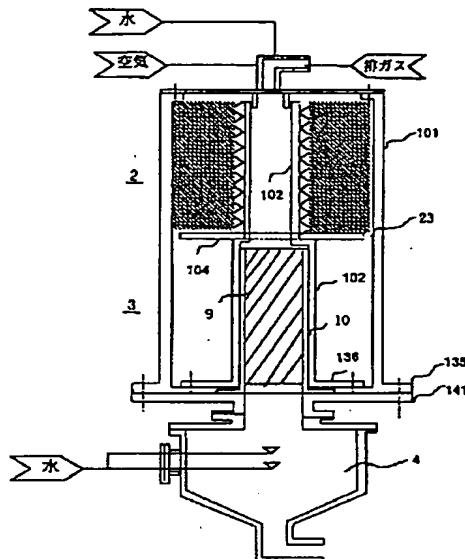
【図7】実施例1による触媒カートリッジの着脱操作を示す説明図。

【符号の説明】

1…前置スプレー、2…加熱器、3…反応器、4…冷却器、5…充填塔、6…排風機、7…ポンプ、8…ヒータ、9…触媒、10…触媒カートリッジ、11…スプレー、12…入口配管、13…ボール逆止弁、14…拡散板、15…排出口、16…排ガス出口部、21、101…外管、22、102…内管、23…ギャップ、104…円板、105…フランジ、106…突起、107…底板、108…溝、135、136…下部フランジ。

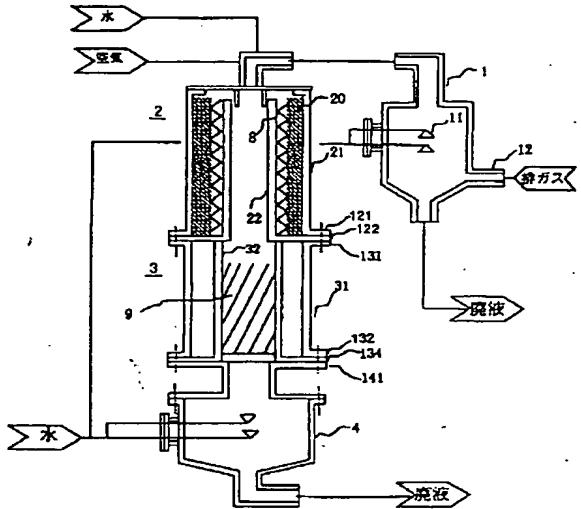
【図1】

図1



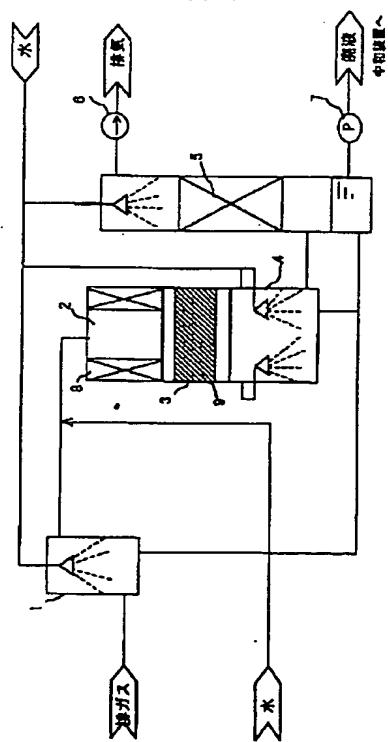
【図2】

図2



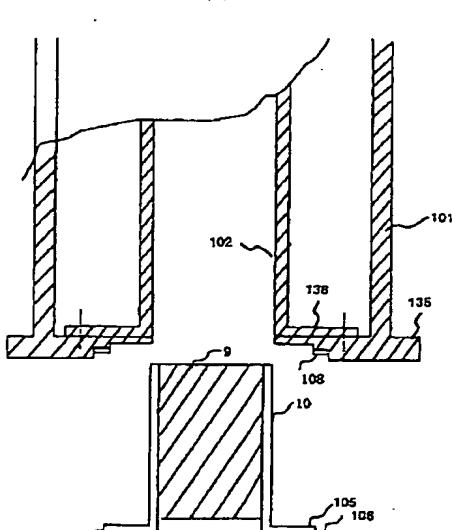
【図3】

図3



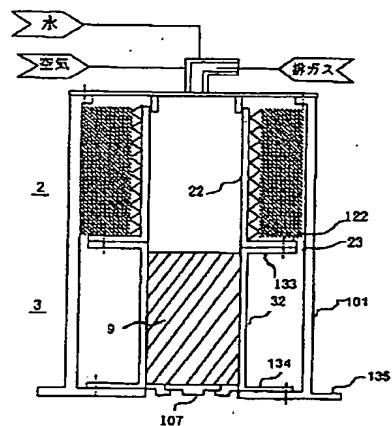
【図4】

図4



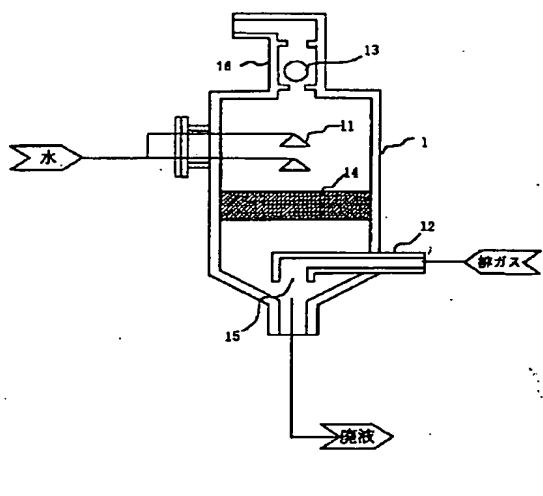
【図5】

図5



【図6】

図 6



【図7】

図 7

